Röntgenuntersuchungen über die Feinstruktur sehr dünner, kathodenzerstäubter Silberschichten.

Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Hansischen Universität

in Hamburg

vorgelegt von

Adolf Haberstroh

aus Büsum.

Hamburg 1938

Druck: Handelsdruckerei C. Trute, Quakenbrück.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Hansischen Universität in Hamburg
auf Antrag von Professor Dr. P. P. Koch.

Hamburg, 4. Dezember 1937.

Professor Dr. Klatt, Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung. 1

B. Die Herstellung der Silberschichten.

1. Die Unterlage für die Schichten. 2
2. Die Kathodenzerstäubungsanlage. 2
3. Die Bedingungen bei der Zerstäubung. 3

C. Die Bestimmung der Dicke der Silberschichten.

1. Die Methode der Dickenmessung nach Kiessig. . . . 4
2. Die benutzte Versuchsanordnung. 4
3. Die Auswertung der Interferenzaufnahmen. . . . 6

D. Die Bestimmung der Struktur der Schichten.

1. Die theoretischen Unterlagen für die Bestimmung der Kristallstruktur und der Teilchengröße. 7
2. Die benutzte Versuchsanordnung. 9
3. Die photographische Aufnahme der Debye-Scherrer-Interferenzen. 10
4. Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen. . . 12

E. Die Ergebnisse der Messungen.

1. Die Gitterkonstante der Kristallite in den untersuchten Schichten. 21
2. Die Teilchengröße der in den Schichten vorhandenen Kristallite. 22
3. Die Dichte der untersuchten Schichten. 24

F. Zusammenfassung. 26

A. Einleitung.

Anläßlich einer Arbeit von Gierok (1)[1] im hiesigen Institut, der vergleichende Dickenmessungen an dünnen Silberschichten mit optischen und Röntgeninterferenzen durchführte, ergab sich die Frage nach der Struktur dieser Schichten in Abhängigkeit von ihrer Dicke und den bei ihrer Herstellung vorliegenden Bedingungen.

Über dünne Metallschichten sind bereits eine ganze Anzahl von Untersuchungen angestellt worden. Zur Hauptsache wurden dabei die katalytisch wirkenden Metalle untersucht (2), und an ihnen weitgehend anomale Eigenschaften gemessen. Besonders bei dem viel untersuchten Nickel wurde durchweg eine bis zu 25 % geringere Dichte als normal gefunden; der Grund dafür wird zum Teil auf eine Gasbeladung bei der Zerstäubung, oder auch durch eine vielfach durch diese beeinflußte Änderung der Kristallstruktur und der Gitterkonstanten der die Schicht bildenden Kristallite zurückgeführt und nachgewiesen. Auch beim Platin und Palladium sind ähnliche Erscheinungen gefunden. Ebenfalls zeigen die ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel anomale magnetische Eigenschaften, die erst durch Erhitzen der Schichten auf die normalen zurückgeführt werden können (3). Die elektrische Leitfähigkeit wird besonders bei solchen Schichten, die bei tiefen Temperaturen hergestellt sind, weit unter normal gemessen (4). Das veranlaßte Zahn und Kramer (5) die Hypothese der Umwandlungstemperatur einzuführen, nach der für unterhalb dieser Temperatur zerstäubte Metalle eine amorphe Modifikation besteht, die durch Erwärmung in den kristallinen Zustand übergeführt werden kann. Besonders nach zwei neueren Arbeiten von Kramer (6) ist das Bestehen einer solchen Umwandlungstemperatur für viele Metalle festgelegt und als sichergestellt zu betrachten. Für das hier untersuchte Silber ist bisher keine amorphe Modifikation gefunden worden, wohl aus dem Grunde, weil man aus theoretischen Überlegungen die Umwand-

[1] Eine ausführliche Angabe der Literatur befindet sich am Schluß der Arbeit.

lungstemperatur unterhalb der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, also unterhalb von etwa 20 Kelvingraden vermutet. — Auch aus optischen Untersuchungen wurden Schlüsse auf die Struktur dünner Metallschichten gezogen (7). Sie erwies sich abhängig von der Schichtdicke und der Temperatur bei der Herstellung. Die speziell für das Silber gefundenen Anomalien traten jedoch bei Schichtdicken auf, die weit unterhalb der in dieser Arbeit untersuchten lagen.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun die Struktur sehr dünner bei Zimmertemperatur zerstäubter Silberschichten untersucht werden, mit besonderer Rücksicht auf ihre Dichte und die Abhängigkeit der Größe der in ihnen vorhandenen Kristalliten von der Dicke und den Bedingungen bei der Herstellung.

B. Die Herstellung der Silberschichten.

1. Die Unterlage für die Schichten.

Bei der Wahl der Unterlage für die zu untersuchenden Schichten waren mehrere Gesichtspunkte maßgebend. Es sollte möglichst vermieden werden, die Kristallstruktur der Schichten durch die Unterlage zu beeinflussen. Da dieses bei kristallinen Unterlagen weitgehend der Fall ist, wie L. Brück (8) an auf Steinsalzspaltflächen aufgestäubten Schichten gezeigt hat, mußte in diesem Falle eine amorphe Unterlage gewählt werden. Weiterhin war es erforderlich, daß das Röntgenstreudiagramm des Unterlagenmaterials in dem Bereich, wo die Interferenzenringe des Silbers zu erwarten waren, einen glatten Verlauf zeigte, um beide Diagramme einwandfrei voneinander trennen zu können. Endlich verlangte die Dickenmessung der Schichten eine sehr gut plane Unterlage. Aus diesen Gründen wurden die Silberschichten auf optische Interferenzglasplatten aufgestäubt. Diese hatten eine Größe von 70 . 50 . 15 mm^3.

2. Die Kathodenzerstäubungsanlage.

Die Aufstäubung der Silberschichten wurde in einer Anlage vorgenommen, die Herr Prof. Goos freundlicherweise zur Verfügung stellte. Sie bestand aus zwei Glaskuppeln von je 27 cm Höhe und 28 cm Durchmesser, die mit ihren geschliffenen Rändern aufeinandergesetzt und mit einer dünnen Schicht Ramsayfett gedichtet waren. Die Kathode bestand aus einem runden Silberblech von 18 cm Durchmesser. Das Silber war im Hochvakuum geschmolzen und von Heräus in Hanau geliefert. Die zu versilbernden Glasplatten befanden sich in 50 mm Abstand von der Kathode auf einem Glasteller, der von einem Kupferdreifuß getragen wurde. Die Evakuierung der Anlage erfolgte mit einer Molekularluftpumpe von Leybold und

einer Oelvorpumpe. Die Güte des Vakuums wurde mit einem Hochfrequenzgerät geprüft.

3. Die Bedingungen bei der Herstellung.

Die Glasplatten wurden vor der Bestäubung einer peinlichen Säuberung unterzogen. Diese geschah, indem man zunächst die auf ihnen sitzenden alten Schichten in verdünnter Chromschwefelsäure löste und dann etwaige fettige Verunreinigungen mit Xylol oder Alkohol entfernte. Es erwies sich als vorteilhaft, die Glasplatten zum Schluß in warmem Wasser gut abzuspülen. Sie galten nach dieser Reinigung als sauber, wenn der auf ihnen durch Anhauchen entstehende Beschlag gleichmäßig abzog. Nach dieser Säuberung wurden die Glasplatten in die Zerstäubungsapparatur eingelegt, und diese gut evakuiert. Darauf wurde der Raum abgesperrt und mehrere Stunden gewartet, um dadurch zu erreichen, daß die in den Glas- und Metallteilen noch absorbierten Gasreste frei wurden, und bei nochmaligem Pumpen entfernt werden konnten. Die Zerstäubung geschah alsdann in einer Wasserstoffatmosphäre, deren Druck durch eine heizbare Palladiumeinschmelzung so einreguliert wurde, daß bei einer vorgegebenen Spannung der gewünschte Entladungsstrom floß. Der Druck betrug dabei etwa $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ mm. Der Strom wurde während der Zerstäubung durch Zulassen und Abpumpen von Wasserstoff reguliert.

Es wurden auf diese Weise zwei Serien von Schichten hergestellt. Bei der ersten Serie (Schichten I—IV) betrug der Entladungsstrom 40 mA bei einer Spannungsdifferenz von 1000 Volt. Dabei reichte der Crookessche Dunkelraum bis zum halben Abstand zwischen Kathode und Glasplatte. Die Zerstäubungszeiten stiegen proportional mit der gewünschten Schichtdicke. Bei der dünnsten hergestellten Schicht von 190 AE betrug sie 8 Minuten.

Die Schichten V—VII wurden bei derselben Spannungsdifferenz und einem Strom von 20 mA hergestellt. Der Crookessche Dunkelraum nahm hierbei etwa $^3/_5$ des Raumes zwischen Kathode und Glasplatte ein. Die Zerstäubungszeiten waren nicht ganz doppelt so groß wie bei der ersten Serie und stiegen wieder proportional mit der Schichtdicke.

Beide Serien von Schichten hatten äußerlich das gleiche Aussehen. Sie hatten die Eigenschaften ausgezeichneter Spiegel und schienen in der Durchsicht gleichmäßig und rein blau.

Diejenigen Schichten, die sich in der später gewählten Benennung nur in den Indizes a und b unterscheiden, lagen bei der Zerstäubung nebeneinander, wurden also gleichzeitig aufgestäubt.

Die Anlage zeigte selbst bei den längsten Zerstäubungszeiten keine nennenswerte Erwärmung.

C. Die Bestimmung der Dicke der Silberschichten.

1. Die Methode der Dickenmessung nach Kiessig (9).

Die Methode von Kiessig zur Messung der Dicke dünner Schichten mit Hilfe von Röntgeninterferenzen beruht auf folgendem Vorgange:

Ein paralleles, monochromatisches Röntgenstrahlenbüschel fällt unter dem Glanzwinkel φ auf eine planparallele Schicht auf. Solange φ kleiner ist, als der Grenzwinkel der Totalreflexion, wird die gesamte Strahlung total reflektiert. Wird nun der Grenzwinkel überschritten, so dringt ein Teil der Strahlung in die Schicht ein und wird dort gebrochen. Weil der Intensitätsabfall an der Grenze der Totalreflexion nicht plötzlich erfolgt, wird noch ein Teil der Strahlung an der Schichtoberfläche reflektiert. Da nun aber auch die in die Schicht eingedrungene, gebrochene Strahlung an der Unterseite der Schicht reflektiert wird, erhält man zwei interferenzfähige Strahlen, deren Gangunterschied von dem Glanzwinkel φ, dem Brechungsexponenten und der Dicke der benutzten Schicht abhängt. Er errechnet sich unter Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetzes zu

$$\triangle s = 2d \sqrt{\varphi^2 - 2\delta},$$

worin d die Schichtdicke und δ die Differenz 1—n (n = Brechungsexponent) ist. Es ist üblich, δ in der Röntgenphysik als Brechungsindex zu bezeichnen. Die Formel gilt für den hier vorliegenden Fall, daß φ und δ sehr klein gegen 1 ist.

Bei der Reflexion an der Grenzfläche Silber-Glas handelt es sich um eine Reflexion am optisch dichteren Medium, was einen Phasensprung einer halben Wellenlänge nach sich zieht. Berücksichtigt man das, so hat man Minima zu erwarten, wenn

$$\triangle s = m \cdot \lambda = 2d \cdot \sqrt{\varphi^2 - 2\delta}$$

und Maxima, wenn

$$\triangle s = (m + \tfrac{1}{2}) \cdot \lambda = 2d \cdot \sqrt{\varphi^2 - 2\delta}.$$

Kennt man die Wellenlänge der benutzten Strahlung, ferner die Winkel und Ordnungszahlen zweier Extrema, so kann man aus zwei solchen Gleichungen δ eliminieren, und erhält für die Schichtdicke:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\frac{\varphi^2{}_2 - \varphi_1{}^2}{m^2{}_2 - m_1{}^2}}$$

2. Die benutzte Versuchsanordnung.

Die zur Erhaltung der Interferenzen benutzte Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie Gierok (1) zu seinen Untersuchungen

benutzt hat. Das Schema der Anordnung ist in der Fig. 1 nochmals wieder gegeben. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Röntgenspektrometer mit zwei Spalten und einem Kalkspatkristall, einer Schwenkvorrichtung zum Schwenken der Schichten über den Winkelbereich, in dem die Interferenzen auftreten, und einer Filmkassette.

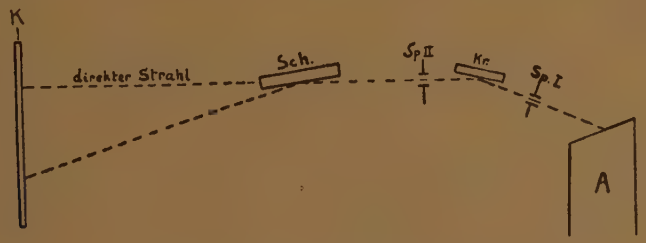

Fig. 1. Die Versuchsanordnung.

Die von der Anode A einer Röntgenröhre kommende Strahlung gelangt durch Spalt I (0,1 mm breit) auf den Kalkspatkristall Kr., der so einjustiert ist, daß er die Silber $K\alpha_1$-Strahlung maximal reflektiert. Diese gelangt nun durch Spalt II (0,04 mm breit) auf die Silberschicht Sch.; die von ihr reflektierte und interferierende Strahlung trifft bei K auf den photografischen Film auf.

Die Justierung ist so getroffen, daß die Drehachse der Schwenkvorrichtung sich in der Mitte des monochromatischen Röntgenstrahlenbüschels befindet, und die Silberschicht ist auf ihr mit Hilfe von drei Justierschrauben so ausgerichtet, daß sie mit ihrer Oberfläche in der Drehachse liegt.

Die Drehung der Schicht erfolgte mit einem 60 cm langen Hebelarm, der seinerseits über eine Rolle mit einem Schwimmer verbunden war. Dieser befand sich in einem großen Wasserbehälter, aus dem durch eine Düse langsam Wasser abgelassen wurde. Durch diese Vorrichtung war die Gewähr für eine gleichmäßige Drehung der Schicht gewährleistet. Sie konnte durch passende Wahl der Düse so einreguliert werden, daß der für die Interferenzaufnahme nötige Drehbereich von etwa 0,3° in einer Stunde durchlaufen wurde.

Als Röntgenröhre diente eine zerlegbare Philippsröhre aus dem Seemann-Laboratorium in Freiburg mit Silberanode. Sie lag während des Betriebes dauernd an einer Quecksilber-Dampfstrahl- und Diffusionspumpe von Leybold.

Die Dauer einer Interferenzaufnahme betrug durchweg etwa 6 Stunden bei einem Betrieb aus einer Radio-Silex-Anlage der Firma Koch und Sterzel, die in Graetzscher 4-Ventilschaltung mit Zusatz von je zwei parallel geschalteten Kondensatoren von 0,02 mF betrieben wurde.

Als Filmmaterial diente der doppelt begossene Agfa-Röntgenfilm hochempfindlich kontrastreich auf farbloser Unterlage. Die Entwicklungsdauer betrug 10 Minuten bei Verwendung von Rodinal 1 : 20 und Zusatz von einem Tropfen Bromkalilösung pro ccm Entwickler bei 18° C. Zum Fixieren wurde Agfa saures Schnellfixiersalz verwandt.

3. Die Auswertung der Interferenzaufnahmen.

Die Auswertung der so erhaltenen Interferenzaufnahmen geschah photometrisch mit Hilfe des registrierenden Mikrophotometers von Koch und Goos (10) in der von Gierok (1) näher beschriebenen Weise. Der benutzte Photometerspalt hatte eine Größe von 0,07 · 1,8 mm². Als Übersetzungsverhältnis wurde 6 : 1 gewählt. Durch Zwischenschalten von Rauchgläsern bekannter abs. Schwärzung konnte das Photometer geeicht werden.

Da sich die Interferenzen dem kontinuierlichen Abfall der Totalreflexion überlagern, ist die Lage der Extreme zunächst verzerrt. Durch geeignetes Abziehen dieses Untergrundes läßt sich die Kurve entzerren, und darauf kann man aus ihr die Lage der Extrema direkt entnehmen. Der zu ihnen gehörende Glanzwinkel φ bestimmt sich dann aus ihrem Abstand vom mitphotometrierten direkten Strahl. Es ist im Bogenmaß gemessen

$$\varphi = \frac{a}{2b}$$

worin a der Abstand direkter Strahl — Extremum, b der Abstand Reflexionsstelle — Film ist.

Die Bestimmung der Ordnungszahl ist eindeutig. Und zwar folgt aus:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{\varphi_2^2 - \varphi_1^2}} = \sqrt{\frac{m_3^2 - m_1^2}{\varphi_3^2 - \varphi_1^2}} \quad :$$

$$\frac{m_2^2 - m_1^2}{\varphi_2^2 - \varphi_1^2} = \frac{m_3^2 - m_1^2}{\varphi_3^2 - \varphi_1^2}$$

In diese Gleichung setzt man für drei aufeinander folgende Maxima bezw. Minima $m_2 = m_1 + 1$; $m_3 = m_1 + 2$ und kann daraus die zu φ_1 gehörende Ordnungszahl m_1 bestimmen. Die übrigen ergeben sich dann durch einfaches Abzählen.

Der maximale Fehler bei diesen Messungen beträgt nach Gierok 2 %.

D. Die Bestimmung der Struktur der Schichten.

1. Die theoretischen Unterlagen für die Bestimmung der Kristallstruktur und der Teilchengröße.

Die Silberschichten sollten nach zwei Richtungen auf ihre Feinstruktur untersucht werden. Es war zu entscheiden, ob die Struktur amorph oder kristallin, in diesem Falle, ob das Gitter das normale Kristallgitter des Silbers war. Ferner sollte dann die mittlere Größe der dabei auftretenden Kristallite gemessen werden.

Zur Entscheidung der ersten Frage wird die allgemein übliche und viel benutzte Pulvermethode von Debye und Scherrer (11) verwandt. Man läßt ein paralleles, monochromatisches Büschel von Röntgenstrahlen auf das zu untersuchende Präparat fallen, das sich in der Achse eines zylindrisch gebogenen Films befindet. Das Auftreten scharfer Interferenzringe von gleichmäßiger Schwärzung ist dann ein Kriterium für das Vorhandensein von regellos verteilten Kristalliten in dem Präparat. Aus der Lage der Interferenzringe läßt sich bei nicht allzu komplizierten Gittern das Gittersystem und seine Konstanten sehr einfach bestimmen.

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen geben ebenfalls Aufschluß über die Größe der in dem Präparat vorhandenen Kristallite. Hierzu gilt es weniger die Lage, als vielmehr die Halbwertsbreite der Interferenzringe zu vermessen. Bei sehr kleinen Kristalliten (Kantenlänge $< 10^{-5}$ cm) tritt eine merkliche Verbreiterung der Interferenzen auf (ähnlich wie bei einem optischen Gitter mit wenigen Strichen.)

Betrachtet man zunächst wie Bragg, James und Bosanquet (12) die von einem kleinen Kristall kubischen Gitters reflektierte Intensität eines sehr schmalen und parallelen Röntgenstrahlenbüschels der Wellenlänge λ, so wird sie ihr Maximum haben, wenn die Netzebenen des Kristalls um den Braggschen Winkel gegen den einfallenden Strahl geneigt sind, d. h. wenn die Braggsche Bedingung

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \frac{\vartheta}{2}$$

erfüllt ist. Der Kristall möge p Netzebenen vom Abstande d haben, dann kann für einen Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2} \pm \varepsilon$ die Amplitude der reflektierten Welle proportional gesetzt werden:

$$A \sim \frac{\sin \Phi}{\Phi} \cdot \Phi = \pm p\pi\varepsilon \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot 2d/\lambda$$

wenn die Gesetze der gewöhnlichen Optik näherungsweise auch für

Röntgenstrahlen als geltend angenommen werden, und worin Φ der halben Phasendifferenz der von der ersten und letzten Netzebene reflektierten Welle entspricht. Die Intensität der reflektierten Strahlung ist dem Amplitudenquadrat proportional,

$$\text{also: } I \sim \frac{\sin^2\Phi}{\Phi^2} .$$

Bedenkt man nun, daß die zu den Glanzwinkeln $\frac{\vartheta}{2} \pm \varepsilon$ gehörenden Reflexionswinkel gleich $\vartheta \pm 2\varepsilon$ sind, ferner daß die Funktion $\sin^2\Phi/\Phi^2$ den Wert $\frac{1}{2}$ für $\Phi = 1{,}39$ annimmt, so ergeben sich für die Breite der Interferenz am Halbwert der Maximalintensität die Gleichungen:

$$\begin{aligned} B &= 4\varepsilon \\ 1{,}39 &= 2p\pi\varepsilon d \cos\frac{\vartheta}{2} /\lambda \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die Halbwertsbreite B zu:

$$B = \frac{0{,}89 \cdot \lambda}{l \cdot \cos\frac{\vartheta}{2}}$$

wenn das Produkt $p \cdot d = l$ als Kantenlänge des Kristalls bezeichnet wird.

Die Betrachtungen für den einzelnen Kristall lassen sich ohne Weiteres auf die Ringe bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme übertragen, da sich diese nur aus der Reflexion von sehr vielen solcher einzelner Kristallite zusammensetzen. Die Formel gibt dann den Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite des Debye-Scherrer-Ringes und der mittleren Kantenlänge der an der Reflexion beteiligten Kristallite, wobei darunter streng immer nur ihre Ausdehnung senkrecht zu den Netzebenen zu verstehen ist, die zu dem ausgemessenen Ring gehören.

Durch die Formel wäre außerdem die Möglichkeit gegeben, bei ihrer Anwendung auf die Breite mehrerer Ringe Schlüsse auf die Form der Kristallite, d. h. auf ihre Ausdehnung senkrecht zu verschiedenen Netzebenen zu ziehen. Da es aber aus Intensitätsgründen (siehe später) nur möglich war, die Breite des intensivsten Ringes auszumessen, war allgemein auf die Größe der Kristallite nur zu schließen unter der Annahme, daß sie keine ausgezeichnete Ausdehnung in einer bestimmten Richtung hatten, also näherungsweise als Kuben angesehen werden konnten.

Unter dieser speziellen Annahme geht im Übrigen auch die von Laue (13) unter Benutzung der Lorentz-Bedingung direkt für Röntgenstrahlen abgeleitete Beziehung zwischen Teilchengröße und Ringbreite in die oben angegebene Formel über, mit einem geringen Unterschied in der Größe des Zahlenfaktors (0,90 statt 0,89).

Die Formel gilt nur für den Fall, daß die Breite des Ringes, die durch die Geometrie der Kamera und die Kollimatorblenden gegeben ist, gegenüber der durch die Kleinheit der Kristallite bedingten zu vernachlässigen ist. Andernfalls ist ein solcher Einfluß besonders zu berücksichtigen. Dazu sei auf die Auswertung der Aufnahmen verwiesen.

2. Die benutzte Versuchsanordnung.

Zur Herstellung der Debye-Scherrer-Aufnahmen standen zwei Kameras zur Verfügung, die nach einem geringfügigen Einbau für die Untersuchung der Schichten geeignet waren. Sie wurden gleichzeitig benutzt, um bei den sich als sehr lang erweisenden Belichtungszeiten an Zeit zu sparen. Sie hatten im Wesentlichen die bereits von Debye und Scherrer angegebene Form und unterschieden sich voneinander nur um Weniges in ihren Abmessungen. Die zur zweiten Kamera gehörenden Angaben sind im Folgenden jeweils in Klammern angefügt.

Ein Röntgenstrahlenbüschel fiel durch zwei Blenden eines Kollimatorrohres senkrecht auf die Achse eines zylindrisch gebogenen Films auf. Die Blenden bestanden aus dicken Bleiblechen, die mit einem Spalt von 0,3 · 3,5 mm² (0,3 · 5,5 mm²) versehen waren. Sie befanden sich in einem Abstand von 145 bezw. 55 mm (110 bezw. 55 mm) von der Filmachse. Die von der zweiten Blende mögliche Streustrahlung wurde durch eine weitere mit einem Spalt 0,5 · 4,5 mm² (0,5 · 8,0 mm²) in 15 mm Abstand auf einen Winkelbereich von $1\frac{1}{2}^0$ (2^0) auf der Äquatorlinie beschränkt, sodaß alle Silberringe, deren innerster bei der benutzten Kupfer Kα-Strahlung bei etwa 37^0 lag, von der Streustrahlung der zweiten Blende geschützt waren.

Der spaltförmige Blendensatz wurde einem kreisförmigen aus Intensitätsgründen vorgezogen. Nur war die durch sie bedingte, bekannte besenartige Verbreiterung der Ringe mit zunehmendem Abstand von der Äquatorlinie bei der Auswertung der Aufnahmen zu beachten.

Die Divergenz des auf die Filmachse gelangenden Strahlenbüschels errechnete sich aus der Blendenanordnung zu einem halben Öffnungswinkel von 10' (20') in der Breite und $2\frac{1}{2}^0$ ($5\frac{1}{2}^0$) in der Höhe der Spalte.

Der Film wurde von einem aufgeschlitzten Messingzylinder getragen, der reproduzierbar in eine Nute im Boden der Kamera einzusetzen war. Sein Durchmesser betrug 104,0 mm (104,2 mm), sodaß 1 mm seines Umfanges einem Winkel von $1{,}10^0$ ($1{,}10^0$) entsprach.

Die zylindrische Kamerawand besaß zum Schutz gegen Streustrahlung von außen einen 1 mm starken Bleipanzer.

Die Anbringung der Silberschicht als Streupräparat in der Achse des Films mußte wegen der ungewöhnlichen Form in diesem Falle besonders getroffen werden. Sie unterlag mehreren Bedingungen.

Die sonst übliche, senkrechte Durchstrahlung bei Debye-Scherrer-Aufnahmen plättchenförmiger Präparate konnte wegen der praktisch vollkommenen Absorption der Strahlung in der 15 mm dicken Glasunterlage nicht vorgenommen werden. Die Schicht mußte vielmehr in einem solchen Winkel gegen den einfallenden Strahl aufgestellt werden, daß weder dieser, noch die zu messende gestreute Strahlung den Weg durch die Unterlage zu nehmen hatte. Ferner machte es die Auswertung der zur Kristallitgrößebestimmung wichtigen Ringbreite erforderlich, die Halterung so zu treffen, daß man an Stelle der dünnen Silberschicht reproduzierbar eine solche mit für Röntgenstrahlen unendlich großen Kristalliten anbringen konnte, um aus einer Aufnahme mit dieser die durch die Geometrie in der Kamera gegebene natürliche Breite des Ringes zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde in dem Boden der Kamera ein Messingteller eingebaut, auf dem ein rundes Tischchen so drehbar befestigt war, daß seine Drehachse mit der Achse des Filmzylinders zusammenfiel. Auf diesem Tischchen wurde die Schicht mit einer filzbeklebten Metallplatte gegen drei ein für alle Male eingestellte Justierschrauben von 0,25 mm Gewinde gedrückt. Durch diese Anordnung war es möglich, die Vorderfläche der Schicht reproduzierbar in die Achse des Drehtischchens und somit auch des Filmzylinders zu bringen. Auf dem Messingteller befand sich eine Gradteilung, und mit Hilfe eines Nonius auf dem Rande des Tischchens konnte auch der Winkel der Schicht gegen den einfallenden Strahl auf $^1/_{10}$ Grad genau wiederhergestellt werden.

3. Die photografische Aufnahme der Debye-Scherrer-Interferenzen.

Die Hauptschwierigkeit, Debye-Scherrer-Aufnahmen von den dünnen Silberschichten zu erhalten, die zur Vermessung der Ringbreite geeignet waren, lag in der durch die geringe Schichtdicke bedingten, kleinen Masse des Silbers, die zur Streuung der Röntgenstrahlen zur Verfügung stand. Dieser Umstand wirkte sich besonders deshalb aus, da eine Streuung der Röntgenstrahlen nicht nur an dem Silber, sondern auch an der Glasunterlage stattfand, und so die auszumessenden Silberringe auf dem Film über einer Untergrundschwärzung lagen, die naturgemäß wegen des ungünstigen Verhältnisses der streuenden Massen relativ sehr hoch war. So betrug bei der dünnsten untersuchten Schicht von 190 AE. Dicke beispielsweise die von der einfallenden Strahlung getroffene Masse des Silbers etwa $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g; die an der Stelle des Maximums des ersten Silberringes von dieser erhaltene Streuintensität betrug nur etwa 25 % der insgesamt dort auffallenden, wenn man zur Aufnahme Kupferstrahlung und einen Winkel von 20 Grad zwischen Schicht und Primärstrahl wählte. Für die höher indizierten Ringe fiel dieses Ver-

hältnis infolge ihrer geringeren absoluten Intensität noch bedeutend ungünstiger aus, und das war auch der Grund, weshalb bei allen Aufnahmen nur immer der erste Ring ausgewertet werden konnte.

Die Wahl der Wellenlänge der bei der Aufnahme zu benutzenden Röntgenstrahlung und des Winkels zwischen der Schicht und dem einfallenden Strahl geschah experimentell, indem von ein und derselben Schicht mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Wellenlängen und Winkeln vorgenommen wurden. Als für die Auswertbarkeit am günstigsten erwiesen sich dabei die Aufnahmen, die unter Verwendung von Kupferstrahlung und einem Winkel von 20 Grad gemacht waren. Dieser Winkel entspricht etwa dem Glanzwinkel für den ersten Silberring. Bei allen Aufnahmen wurde mit monochromatischer, an Steinsalz reflektierter Strahlung gearbeitet. Dieses erwies sich als notwendig, da bei der Verwendung gefilterter Strahlung das Intensitätsverhältnis des Silberringes zum Untergrund durch die Streustrahlung fremder, noch durch das Filter durchgelassener Wellenlängen so ungünstig wurde, daß die Aufnahmen nicht mehr auswertbar waren. Eine etwa 7 mal längere Belichtungszeit mußte dabei in Kauf genommen werden.

Als Strahlungsquelle wurde auch hier eine zerlegbare Philippsröhre verwandt, diesmal mit Kupferanode. Sie hatte gegenüber anderen Röhren den Vorteil höherer Belastbarkeit, was bei den langen Belichtungszeiten sehr stark ins Gewicht fiel. Sie wurde mit 60 KV und 20 mA an derselben, bereits bei der Dickenmessung beschriebenen Apparatur betrieben. Zur Erhaltung gut photometrierbarer Schwärzungen waren je nach Dicke der Schicht etwa 30 bis 70 Stunden erforderlich. Die Behandlung der Filme geschah in derselben Art, wie bei den Dicken-Interferenzaufnahmen.

Als Vergleichsschicht mit für Röntgenstrahlen „unendlich großen" Kristalliten diente eine bei Tageslicht entwickelte, fixierte und gewässerte Agfa-Diapositivplatte zur Bestimmung der durch die Anordnung gegebenen natürlichen Breite der Ringe. Die in ihr vorhandenen Silberkristallite waren groß genug, um keine meßbare Verbreiterung in den Ringen hervorzurufen. Die Exposition für eine Aufnahme mit dieser Vergleichsschicht dauerte 3—4 Stunden.

Um eine[1] über die Apparatur während der langen Expositionszeit zu haben, wurden jeweils Aufnahmeserien gemacht, die aus einer Aufnahme der dünnen Schicht und einer Vergleichsaufnahme vorher und hinterher bestanden. Aus dem Vergleich der ersten und letzten Aufnahme konnte dann festgestellt werden ob, sich während der Zwischenzeit an der Justierung etwas geändert hatte. Es

[1] lies: Um eine Kontrolle . . .

wurden zur Auswertung nur solche Aufnahmeserien benutzt, bei denen die möglichen Veränderungen innerhalb der Meßgenauigkeit lagen.

4. Die Auswertung der Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah in der üblichen Weise photometrisch mit Hilfe des registrierenden Mikrophotometers von Koch und Goos (10). Wegen der schon erwähnten besenartigen Verbreiterung der Ringe mit zunehmendem Abstand von der Äquatorlinie mußte diese dabei sorgfältig aufgesucht werden, um nicht bei der Ausmessung der Ringbreite zu Fehlresultaten zu kommen. Da die Auswertung der Aufnahmen stets durch den Vergleich der Aufnahmen der gleichen Serie erfolgte, war es hauptsächlich notwendig, die Photometrierlinie so festzulegen, daß sie in den drei Aufnahmen bestimmt die gleiche Lage hatte. Weniger kam es darauf an, daß sie absolut mit der Filmäquatorlinie zusammenfiel. Doch mußte auch diese Bedingung mit hinreichender Genauigkeit erfüllt sein, um nicht einen Fehler in der Bestimmung der Lage der Ringe zu machen. Der Film wurde deshalb unter einem Koordinatenmeßtisch zunächst so ausgerichtet, daß die durch den Rand des Filmzylinderausschnittes gegebene untere Begrenzungslinie seiner Schwärzung, die auf jedem Film deutlich zu erkennen war, mit der mit der Abszißenachse des Meßtisches zusammenfiel. Die Äquatorlinie des Films, die parallel zu dieser Begrenzungslinie durch die Mitte des Primärflecks gehen mußte, wurde dann durch feine Kratzer markiert. Durch die reproduzierbare Einsetzbarkeit des Filmzylinders und aus dem Abstand von der unteren Begrenzungslinie der Schwärzung war sie für alle Aufnahmen einer Serie somit eindeutig festgelegt.

Bei der Photometrierung wurde ein Photometerspalt von 0,02 · 1,2 mm² längs der Äquatorlinie des Films geführt, und die Ausschläge des Elektrometers auf einer photographischen Platte von 9 · 12 bezw. 9 · 24 cm² optisch registriert. Dabei war es noch möglich, mehrere Übersetzungsverhältnisse für die Registrierung zu wählen. Zur Bestimmung der Lage der Ringe wurde im Verhältnis 1 : 1 bezw. 2 : 1, für die Vermessung der Ringbreite wurde ein kleinerer Bereich nochmals im Verhältnis 6 : 1 bezw. 40 : 1 photometriert. Die Wahl dieses Verhältnisses wurde je nach Ringbreite und Günstigkeit für die Ausmessung getroffen.

Die auf den photografischen Platten erhaltenen Registrierkurven wurden unter einem Koordinatenmeßtisch ausgemessen, und durch die Mitregistrierung von Rauchgläsern bekannter abs. Schwärzung war es möglich, das Photometer zu eichen und die Elektrometerausschläge auf abs. Schwärzung umzurechnen. (Die abs. Schwärzung ist dabei in der üblichen Weise definiert als die Dif-

ferenz $\log I_0 - \log I$, worin I_0 auffallende, I hindurchgehende Intensität bedeuten.)

Für die Bestimmung des Kristallgitters der in den untersuchten Schichten vorhandenen Kristallite war es nur nötig, die Lage der Ringe zu vermessen. Aus ihrem Abstand vom Primärfleck ergaben sich bei Kenntnis des Filmradius die zu ihnen gehörenden Streuwinkel ϑ. Und da sich das Gitter als das normale, kubisch flächenzentrierte des Silbers erwies, erhielt man die Gitterkonstante einfach aus der Braggschen Gleichung nach Ersetzen des Netzebenenabstandes d durch

$$d = \frac{a}{\sqrt{\Sigma h^2}} \text{ also } a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{\Sigma h^2}}{\sin \frac{\vartheta}{2}}$$

worin die zu den betreffenden Ringen gehörenden Laueschen Indizes bedeuten.

Die Fehlerquelle bei der Bestimmung von a lag, da die Wellenlänge der benutzten Kupfer Kα-Strahlung mit einem Fehler von weniger als 1 % bekannt ist, wesentlich in der Bestimmung des Streuwinkels ϑ. Hierbei ging außer der Messung des Ringabstandes vom Primärfleck auch der Filmradius ein, und es konnte durch eine falsche Justierung der Schicht außerhalb der Filmachse ein Fehler auftreten. Verzichtete man jedoch auf Absolutmessungen der Gitterkonstanten und stellte nur Vergleichsmessungen zwischen den Aufnahmen der dünnen Schicht und der Vergleichsschicht mit dem normalen Silber bei gleicher Justierung an, so konnte ein derartiger Fehler elininiert werden, sodaß bei diesen Relativmessungen der nur noch durch die Bestimmung des Ringabstandes vom Primärfleck bedingte Fehler der gemessenen Gitterkonstante maximal $\frac{1}{2}$ % betragen konnte.

Während es bei der Bestimmung der Lage der Ringe nicht einmal nötig war, die photometrisch erhaltenen Registrierkurven in abs. Schwärzung umzurechnen, man also allein aus den Elektrometerausschlägen die Lage der Ringmaxima ablesen konnte, mußten zur Vermessung ihrer Halbwertsbreite relative Intensitätsmessungen vorgenommen werden. Dazu war es erforderlich, einmal die Registrierkurve in abs. Schwärzung umzurechnen und zum anderen die Gradationskurve des Films und damit den Zusammenhang zwischen Schwärzung und relativer Röntgenstrahlenintensität zu kennen. Zu diesem Zwecke wurde der benutzte Agfa-Röntgenfilm einer besonderen Untersuchung unterworfen.

Um eine etwaige Wellenlängenabhängigkeit der Gradationskurve zu ermitteln, wurden zunächst Drehkristallaufnahmen verschiedener Belichtungszeit gemacht. Die Belichtungszeit wurde dabei durch Variation der Anzahl der Kristallschwenkungen über

denselben Winkelbereich verändert. Da diese Schwenkung durch ein gutes Uhrwerk erfolgte, das mit dem Kristall direkt gekoppelt war, und Spannung und Stromstärke der bei den Aufnahmen benutzten Röntgenröhre gut konstant gehalten werden konnte, bildete eine solche Schwenkung eine hinreichend genaue Einheit für die Belichtungszeit und somit auch als relatives Maß für die auf den Film gelangende Röntgenstrahlenintensität. Etwa trotzdem noch vorkommende Unregelmäßigkeiten konnten außerdem durch Mittelbildung aus mehreren Aufnahmen ausgeglichen werden. Die erhaltenen Aufnahmen wurden alsdann einzeln photometriert, und die zu zwei jeweils gleichen Wellenlängen gehörenden abs. Schwärzungen ermittelt Die Werte wurden in einer Kurve aufgetragen. Dabei wurde als Abszißeneinheit die Anzahl der Schwenkungen, als Ordinate die zugehörige Schwärzung gewählt. Brachte man dann durch bestimmte Wahl der Abszißeneinheit beide Kurven in einem Punkte zur Deckung, so konnten sie direkt miteinander verglichen werden. Das Ergebnis dieser Messungen war, daß beide Gradationskurven im untersuchten Schwärzungsbereich bis S abs. = 1,0 keinen meßbaren Unterschied zeigten. Der Unterschied der benutzten Wellenlängen hätte dabei groß genug sein müssen, um eine Abhängigkeit von der Wellenlänge meßbar zu machen. Es wurde dazu eine schwache Wolframlinie in der Gegend von 0,4 — 0,5 AE und die Kupfer Kα-Linie ($\lambda = 1{,}539$ AE) benutzt. Auf jeden Fall war aber dadurch gerechtfertigt, daß man ohne Bedenken die „weiße" Gesamtstrahlung einer Röntgenröhre für die Festlegung der Gradationskurve verwenden, und diese dann auf eine einzelne Wellenlänge anwenden konnte.

Die für die Auswertung der Debye-Scherrer Aufnahmen benutzten Gradationskurven, die für jede Filmemulsion neu bestimmt wurden, entstammten dann aus Schwärzungsaufnahmen mit einem rotierenden Bleisektor und der Strahlung irgendeiner Röhre, die gerade zur Verfügung stand. Sie unterschieden sich nur sehr unwesentlich voneinander und wurden nur aus Sicherheitsgründen in jedem Falle wiederholt. Die rotierende Sektorscheibe bestand aus einem 2 mm starken Bleiblech und trug neun Stufen von Öffnungswinkeln, die so bemessen waren, daß in den einzelnen Stufen zwischen 0 und 71 Prozent der insgesamt auftreffenden Strahlung durchgelassen wurden.

Mit Hilfe dieser Gradationskurven für den benutzten Film war es möglich, die von den Debye-Scherrer-Aufnahmen erhaltenen Registrierkurven auf relativ aufgefallene Intensität für jeden Streuwinkel umzurechnen. Die ermittelten Werte wurden in einer Kurve aufgetragen. In der Abb. 2 ist ein Negativ der zu der Aufnahme einer Schicht von 190 AE Dicke gehörenden Registrierkurve wiedergegeben.

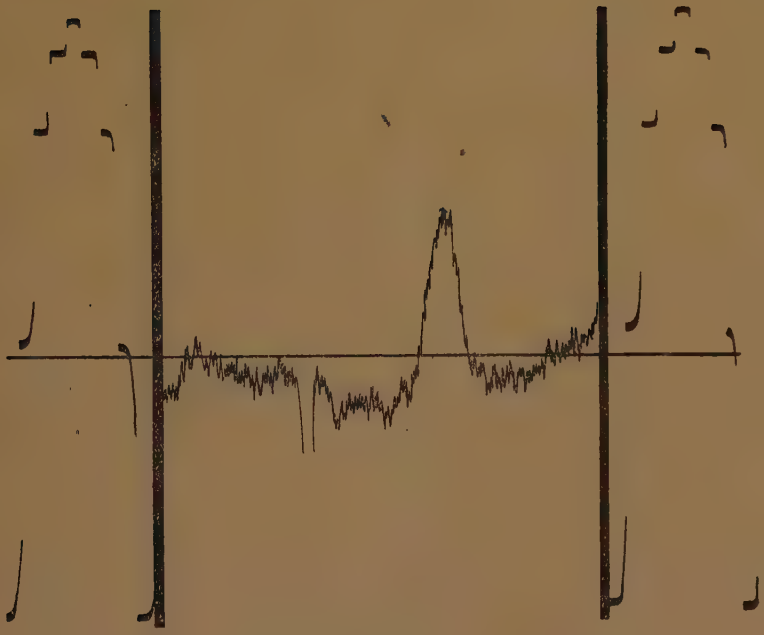

Abb. 2. Negativ einer Registrierkurve zu der Aufnahme einer Schicht von190 AE (natürliche Größe).

Die Abb. 3 auf der nächsten Seite zeigt die daraus gewonnene relative Intensitätskurve für den ersten Silberring (Kurve a). Als Abszißenmaßstab ist darin der Abstand von einem beliebigen Nullpunkt auf der Äquatorlinie des Films gewählt. Die Ordinate stellt die zugehörige relative Intensität in beliebigem Maß dar. Durch Abziehen der Untergrundintensität in der durch die gestrichelte Kurve angegebenen Weise entsteht daraus die ebenfalls in der Abb. 3 eingetragene Kurve b.

Der Abszißenmaßstab ist der gleiche wie in der Kurve a, der Ordinatenmaßstab ist so gewählt, daß das Ringmaximum den Wert 100 erhielt. Aus dieser Kurve b kann die Halbwertsbreite des Ringes direkt entnommen werden.

Die auf Seite 8 hergeleitete Beziehung zwischen Ringbreite und mittlerer Kantenlänge der Kristallite galt nur für den Fall, daß die durch die Kollimatorblenden und die Geometrie der Kamera bedingte, natürliche Breite des Ringes zu vernachlässigen war. Diese Forderung war in dem vorliegenden Falle durchaus nicht erfüllt; vielmehr betrug sie selbst im günstigsten Falle immer noch die

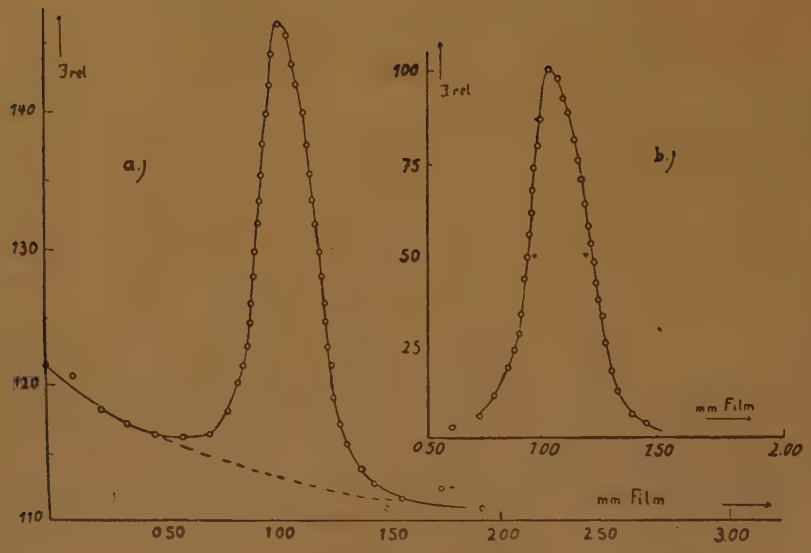

Abb. 3. Kurve a: Verlauf der rel. Intensität bei einer Debye-Scherrer-Aufnahme in der Gegend des ersten Silberringes.

Kurve b: Der durch Abziehen der Untergrundintensität gewonnene Intensitätsverlauf im ersten Silberringe selbst.

Hälfte derjenigen, wie sie bei einer Aufnahme der Schicht mit den kleinsten Kristalliten gemessen wurde. Aus diesem Grunde konnte also die aus einer solchen Kurve b (wie in Abb. 3) gewonnene Halbwertsbreite des Ringes nicht in die Formel zur Bestimmung der Teilchengröße eingesetzt werden, ohne den Einfluß der von vornherein vorhandenen, natürlichen Ringbreite besonders zu berücksichtigen.

Um dieses tun zu können war zweierlei notwendig. Zum ersten war die genaue Kenntnis des durch die Kollimatorblenden und die geometrischen Verhältnisse in der Kamera bedingten Intensitätsverlaufs des unverbreiterten Ringes und somit auch seiner Halbwertsbreite erforderlich. Dazu gelangte man durch die Aufnahmen mit der Vergleichsschicht, die in der gleichen Weise, wie oben geschildert, photometrisch behandelt wurden. Zum anderen mußte die folgende Überlegung angestellt werden.

In der Abb. 4 ist der unverbreiterte Intensitätsverlauf des Silberringes, wie er aus einer Vergleichsaufnahme zu der Schicht von 190 AE Dicke gewonnen wurde, graphisch dargestellt und mit f(x) bezeichnet. Als Abszisse ist der Abstand vom Ringmaximum in

mm Film, als Ordinate die relative Intensität in einem solchen Maße eingetragen, daß das Maximum den Wert 100 erhielt. Da sich der Intensitätsverlauf als symmetrisch zum Maximum erwies, ist nur die rechte Hälfte der Kurve gezeichnet; die linke würde sich als Spiegelbild zur Ordinatenachse ergeben. Die kleinen Kreise sind die aus der Photometrierung der Aufnahme gewonnenen Meßwerte.

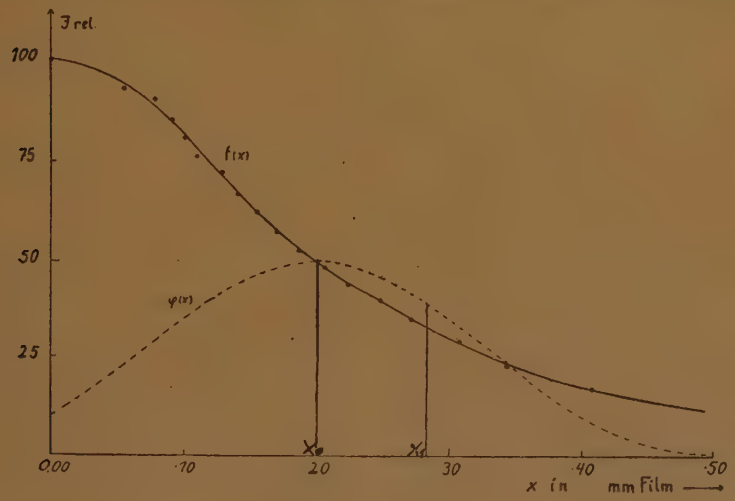

Abb. 4. Die Berücksichtigung der geometrischen Breite des Ringes bei der Auswertung der Aufnahmen.

Wegen der sich aus der Anordnung der Kollimatorblenden ergebenden, praktisch zu vernachlässigenden Divergenz des bei der Aufnahme verwandten Primärstrahlenbüschels kann man sich den Intensitätsverlauf des Ringes als aus sehr vielen nebeneinanderliegenden schmalen Streifen zusammengesetzt denken, die zu je einem schmalen parallelen Teilbüschel des Primärstrahls gehören. Geht man jetzt an die Betrachtung der Reflexion des Primärstrahls an den sehr kleinen Kristalliten der dünnen Silberschicht, so kann man bei bekannter Kristallitgröße die bei einer Aufnahme durch sie entstehende Ringverbreiterung vorausberechnen, indem man auf jedes der Teilbüschel die Betrachtungen von Bragg, James und Bosanquet anwendet (siehe Seite 8). Die entstehenden $\sin^2\Phi/\Phi^2$-Kurven sind dann sämtlich zu superponieren.

In der Abb. 4 ist dazu der Intensitätsverlauf

$$\varphi(x) = f(x_0) \cdot \left(\frac{\sin \Phi}{\Phi}\right)^2$$

wie er aus einem schmalen Streifen um x_0 bis auf einen unwesent-

lichen Proportionalitätsfaktor entstehen würde, gestrichelt eingezeichnet. Für Φ ist dabei der auf Seite 8 angegebene Wert eingesetzt, unter Berücksichtigung, daß für ε sinngemäß zu setzen ist:

$$2\varepsilon = \frac{x - x_0}{R}, \quad (R = \text{Filmradius})$$

und unter der Annahme, daß die Kantenlänge der Kristallite $p \cdot d = l = 280$ AE beträgt.

Der Beitrag des eingezeichneten Intensitätsverlaufs ist an der Stelle x_1 proportional:

$$I^0(x_1) \sim \frac{f(x_0) \cdot \sin^2 A\,(x_1 - x_0)}{(A \cdot (x_1 - x_0))^2}$$

wenn man in

$$A = \frac{p \,.\, d \,.\, \pi \,.\, \cos \frac{\vartheta}{2}}{\lambda \,.\, R}$$

die in Φ vorkommenden Konstanten zusammenfaßt.

Ersetzt man hierin x_0 durch die laufenden Koordinaten x, so erhält man nach Integration über sämtliche schmalen Streifen die insgesamt bei der Streuung des Primärstrahls an einer dünnen Schicht mit kleinen Kristalliten auf die Stelle x_1 treffenden Streuintensität. Sie ist demnach bis auf einen unwesentlichen Proportionalitätsfaktor F gleich:

$$I(x_1) = F \cdot \int_{x=-\infty}^{+\infty} f(x) \left(\frac{\sin A \cdot (x_1 - x)}{A \cdot (x_1 - x)} \right)^2 dx$$

und es ist damit die Möglichkeit gegeben, den neuen Intensitätsverlauf punktweise zu berechnen, wenn die Größe der an der Streuung beteiligten Kristallite vorgegeben ist.

Durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors F kann man den neuen Intensitätsverlauf mit dem ursprünglichen der Vergleichsaufnahme an der Stelle des Ringmaximums wieder zur Deckung bringen, und jetzt beide direkt miteinander vergleichen. Bestimmt man beispielsweise die Differenz ihrer Breiten am Halbwert der Maximalintensität, und setzt diese in Beziehung zu der Halbwertsbreite der $(\sin\Phi/\Phi)^2$-Kurve, die bei der Berechnung des verbreiterten Intensitätsverlaufs benutzt wurde, so ergibt sich das in der Abb. 5 wiedergegebene Bild, in der die genannte Differenz als messb. Verbreit., die Halbbreite der $(\sin\Phi/\Phi)^2$-Kurve als „wahre" Verbreit. eingezeichnet ist.

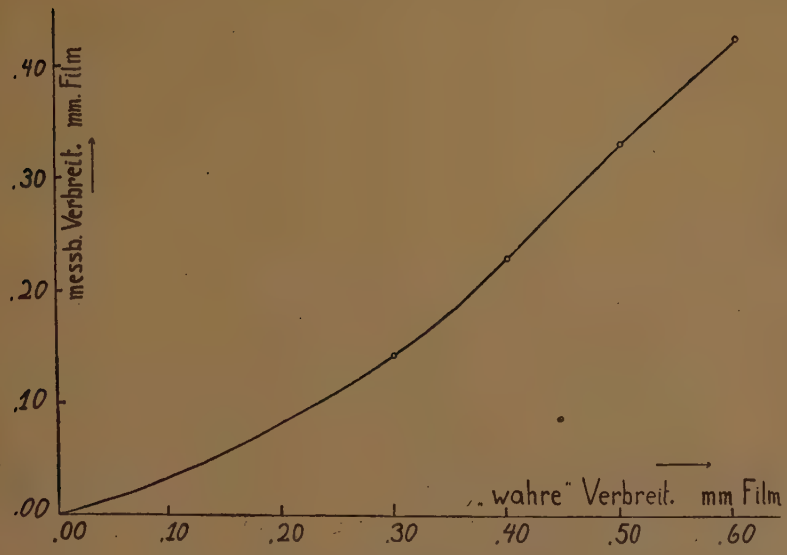

Abb. 5. Die Beziehung zwischen meßbarer und wahrer Ringverbreitung.

Die Entstehung der in der Abb. 5 gezeichneten Kurve ist nach dem Vorhergehenden ohne Weiteres klar. Es wurde der Intensitätsverlauf des Ringes für vier angenommene Kantenlängen der streuenden Kristallite (nämlich für l = 255, 198, 158, bezw. 132 Angströmeinh.) aus dem ursprünglichen f(x) der Abb. 4 berechnet. Die Halbwertsbreite der zu diesen Kantenlängen gehörenden $(\sin\Phi/\Phi)^2$-Kurven bestimmte sich zu 0,300, 0,400, 0,500 bezw. 0.600 mm Film. Aus dem Vergleich des berechneten Intensitätsverlaufs mit dem ursprünglichen wurde dann die Differenz beider Halbwertsbreiten, also die meßbare Verbreiterung, bestimmt. Die ermittelten Werte sind in der Abb. 5 mit kleinen Kreisen eingetragen, die Kurve durch sie hindurchgelegt und zum Koordinatenursprung extrapoliert.

Die bei der Berechnung des verbreiterten Intensitätsverlaufs notwendige Auswertung des Integrals wurde dabei in der üblichen Weise durchgeführt, daß es durch eine Summe mit endlich vielen Gliedern ersetzt wurde. Außerdem konnte mit der Summation ohne einen wesentlichen Fehler bei der ersten Nullstelle der $(\sin\Phi/\Phi)^2$-Kurve abgebrochen werden. Die Länge der Teilintervalle wurde bei der Summenbildung zu 0,02 mm Film gewählt, sodaß die das Integral ersetzende Summe aus mindestens 30 Gliedern bestand und eine hinreichend genaue Annäherung garantierte.

Mit Hilfe der in der Abb. 5 dargestellten Kurve ist es nun ein Leichtes, die bei den vorliegenden Messungen tatsächlich gegebene

Aufgabe zu lösen, und aus dem durch die Vergleichsaufnahme bekannten natürlichen Intensitätsverlauf des ersten Silberringes und seiner gemessenen Verbreiterung bei der Aufnahme der dünnen Silberschicht die mittlere Kantenlänge der in dieser vorhandenen Kristallite zu bestimmen. Man brauchte zu dem Zweck nur mit der gemessenen Ringverbreiterung in die genannte Kurve einzugehen und die zugehörige „wahre" Verbreiterung abzulesen, um daraus sofort die gewünschte Kantenlänge zu erhalten.

Es war leider nicht möglich, die Abhängigkeit zwischen „wahrer" und gemessener Verbreiterung für alle Aufnahmeserien generell festzulegen. Infolge der langen Belichtungszeiten reichte die Lebensdauer der Röntgenröhre gewöhnlich nicht aus, mehrere Aufnahmeserien mit genau derselben Justierung der Kamera zum Brennfleck der Röhre zu machen. Die neue Justierung bedingte dann zumeist eine geringe Änderung in der Intensitätsverteilung des Primärstrahls und damit dann auch in dem natürlichen Intensitätsverlauf des Ringes, der seinerseits wieder eine Änderung in der Abhängigkeit der meßbaren Verbreiterung von der „wahren" bedingte. Da jedoch diese Änderungen nur immer sehr gering waren (maximal 0,05 mm Film in der Halbwertsbreite), konnte in vielen Fällen eine Rechnung gespart werden, indem man den Intensitätsverlauf des Ringes in der Vergleichsaufnahme mit den bereits ausgewerteten verglich, und durch Interpolation die zu der gemessenen Verbreiterung gehörende „wahre" finden konnte.

Die Fehlerquelle bei der Bestimmung der Kantenlänge der in der dünnen Schicht vorhandenen Kristallite lag im Wesentlichen in der Bestimmung der Halbwertsbreite des Silberringes bei den Aufnahmen der dünnen Schichten. Diese konnte nur mit einem möglichen Fehler von 0,05 mm Film gemessen werden. Der dadurch verursachte Fehler in der ermittelten Kantenlänge betrug etwa 10 %.

Weiterhin ist dabei zu berücksichtigen, daß unter Kantenlänge streng immer nur die Ausdehnung der Kristallite senkrecht zur Netzebene mit den Laueschen Indizes (111) zu verstehen ist. (Siehe dazu die Bemerkung auf Seite 8). Es erscheint jedoch zumindest als sehr wahrscheinlich, daß die in der Schicht vorhandenen Kristallite keine ausgezeichnete Ausdehnung in einer bestimmten Richtung haben, und man die gemessene Kantenlänge deshalb auch als mittlere Ausdehnung allgemein oder Teilchengröße der Kristallite ansehen darf. Wäre nämlich eine solche ausgezeichnete Ausdehnung tatsächlich vorhanden, so hätte diese sicherlich eine bestimmte Orientierung der Kristallite zur Folge gehabt. Eine solche war aber bei allen Aufnahmen nicht feststellbar. (Siehe dazu Seite 24).

E. Die Ergebnisse der Messungen.

Es wurden zwei Serien von Schichten in einem Dickenbereich von 190 bis 350 AE untersucht. Die erste Serie mit den Schichten I—IV war bei einer Zerstäubungsleistung von 40 Watt, die zweite mit den Schichten V—VII bei einer solchen von 20 Watt hergestellt worden. Die Spannungsdifferenz an der Zerstäubungsanlage betrug bei beiden 1000 Volt. Die lediglich durch die Indizes a und b unterschiedenen Schichten lagen bei der Zerstäubung nebeneinander in der Anlage, wurden also gleichzeitig aufgestäubt.

1. Die Gitterkonstante der Kristallite in den untersuchten Schichten.

Sämtliche untersuchten Schichten erwiesen sich als kristallin. Die einzelnen Kristallite hatten das normale, kubisch flächenzentrierte Gitter des Silbers. Die Lage der Ringe in den Debye-Scherrer-Aufnahmen ergab für die Kantenlänge des Elementarwürfels die in der Tabelle I angegebenen Werte.

Tabelle I.

Schicht Nr.	a	a/a_v	Schicht Nr.	a	a/a_v
I	4.14	1.002	VIIb	4.11	0.998
II	4.15	1.000	VIIa	4.10	1.000
III	4.16	0.998	VIa	4.10	1.000
IV	4.16	0.998	VIb	4.13	0.995
IVa	4.15	1.000	Va	4.10	1.000
			Vb	4.10	1.000

In der Tabelle I bedeutet a in der 2. Spalte die sich aus den Messungen der Lage der Ringe ergebende Kantenlänge des Elementarwürfels der kubischen Kristallite in AE. Die Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein geben für das normale Silber den Wert a = 4,078 AE an. Die hier beobachteten Abweichungen bis zu 2 % vom normalen Wert sind jedoch nicht als reell anzusehen. Das geht besonders aus den in der Spalte 3 angegebenen Relativmessungen hervor, worin a/a_v den Quotienten der aus den Aufnahmen der dünnen Schichten und den jeweils zu ihnen gehörenden Vergleichsaufnahmen des normalen Silbers bei gleicher Justierung der Kamera gemessenen Gitterkonstanten bedeutet. Die hierin noch vorkommenden Abweichungen von maximal $\frac{1}{2}$ % vom Werte 1,000 liegen innerhalb des Fehlerbereiches der Messungen, sodaß sich aus dem Ergebnis die Aussage treffen läßt, daß das Silber in den dünnen Schichten aus Kristalliten besteht, die das normale Kristallgitter besitzen. Die Erklärung für die systematische

Abweichung bei den Absolutmessungen der Gitterkonstanten ist offenbar in einem geringen Fehler bei der Justierung der Schicht in die Achse des Filmzylinders zu suchen. Diese Erklärung wird besonders deutlich, wenn man berücksichtigt, daß die Schichten I—IV in derselben Kamera bei gleicher Justierung untersucht sind. Die Werte für die Schichten Va und VIb entstammen aus Aufnahmen mit dieser Kamera bei veränderter Justierung, und die übrigen Werte sind mit der zweiten Kamera gemessen worden.

2. Die Teilchengröße der in den Schichten vorhandenen Kristallite.

Bei der Untersuchung der Größe der in den dünnen Schichten vorhandenen Kristallite ergaben sich die in der Tabelle II angegebenen Werte.

Tabelle II.

Schicht	Dicke	b	B	B—b	B*	Ktlge.
Nr.	AE.	Millimeter Film.				AE.
I	188	0,38	,78	,40	,59	128
		0,36	,78	,42	,61	124
II	249	0,37	,63	,26	,41	180
		0,39	,57	,18	,37	200
		0,40	,63	,23	,41	180
III	278	0,40	,59	,19	,38	195
		0,37	,53	,16	,32	235
IV a	329	0,39	,51	,12	,29	265
IV b	344	0,40	,51	,11	,26	285
V a	317	0,40	,55	,15	,33	230
V b	305	0,41	,54	,13	,31	245
VI a	236	0,41	,63	,22	,40	190
VI b	236	0,36	,57	,21	,37	200
VII a	207	0,45	,67	,22	,45	170
VII b	207	0,44	,68	,24	,51	155

Die in der Tabelle II angegebenen Werte haben im Einzelnen die folgende Bedeutung. Es ist in der 2. Spalte die mit der Kiessigschen Interferenzmethode gemessene Dicke der Schichten eingetragen. Die Angaben in den Spalten 3 bis 6 stammen aus der Vermessung der Ringbreite bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen. Und zwar bedeuten darin b bezw. B die Breite des Intensitätsverlaufs

der Vergleichsschicht bezw. der dünnen Schicht, wie sie am Halbwert der Maximalintensität gemessen wurden. B—b ist die Differenz beider. Und endlich ist B* die aus dieser Differenz bei Kenntnis des natürlichen Intensitätsverlaufs in der auf Seite 18 geschilderten Weise gewonnene „wahre" Verbreiterung, durch deren Kenntnis es möglich ist, die in der Spalte 7 eingetragene mittlere Kantenlänge der in der streuenden Schicht vorhandenen Kristallite zu ermitteln. Der mögliche Fehler bei der Angabe der Schichtdicke beträgt 2 %, bei der mittleren Kantenlänge 10 %.

Trägt man die erhaltenen Kantenlängen der in der Schicht vorhandenen Kristallite in Abhängigkeit von der Schichtdicke graphisch auf, so ergibt sich das in der Abb. 6 wiedergegebene Bild.

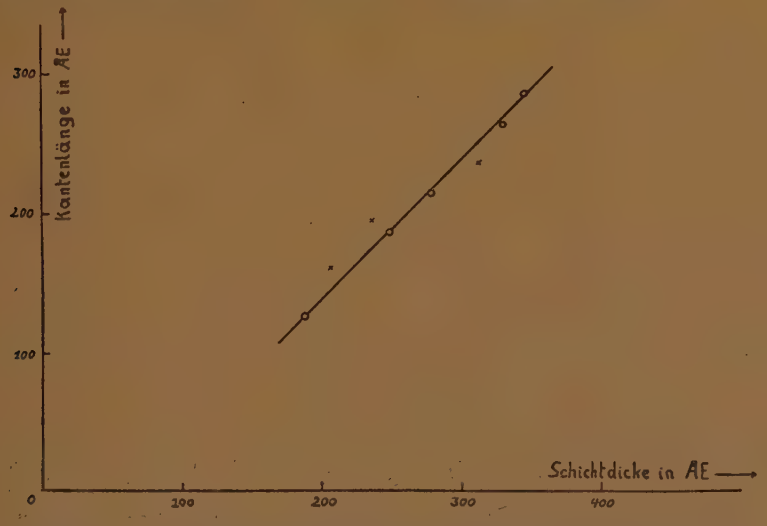

Abb. 6. Die Abhängigkeit der mittleren Kantenlänge der in der Schicht vorhandenen Kristallite von der Schichtdicke.

Als Abszisse ist darin die Schichtdicke, als Ordinate die gemessene mittlere Kantenlänge der Kristallite, beide in AE gewählt. Die eingezeichneten Kreise sind die Mittelwerte aus der ersten Serie der untersuchten Schichten (I—IV). Sie liegen fast genau auf einer Geraden, was ein lineares Anwachsen der mittleren Teilchengröße mit der Schichtdicke in dem untersuchten Bereich bedeutet. Die Mittelwerte aus den Messungen an der zweiten Serie von Schichten (V—VII) sind in dieselbe Abbildung mit Kreuzen eingetragen. Ihre Abweichungen von denen der ersten Serie sind kleiner als die Meßgenauigkeit. Sie liegen zum Teil oberhalb, zum Teil auch unterhalb der an der anderen Schichtserie gemessenen

Werte, sodaß man aus den gewonnenen Ergebnissen die Aussage treffen kann, daß die Größe der in den dünnen Schichten vorhandenen Kristallite selbst bei einer Zerstäubung mit der doppelten Wattleistung nicht meßbar von den unter 20 Watt aufgestäubten verschieden ist. Die Größe hängt im Wesentlichen vielmehr nur von der Dicke der Schichten linear ab.

Eine Orientierung der Kristallite in der Schicht konnte nicht festgestellt werden. Es wurden die dünnen Schichten in dieser Hinsicht noch einer besonderen Untersuchung unterzogen. Eine Aufnahme mit runden Blenden im Kollimator bei senkrechter Durchstrahlung einer auf ein Deckgläschen aufgestäubten Silberschicht von etwa 300 AE Dicke ergab auf einem ebenen Film keinen sichtbaren Unterschied in der Schwärzung des ersten Silberringes in Abhängigkeit vom Azimut. Dieses hätte allerdings auch bei einer vorhandenen Orientierung der Kristallite dann nicht der Fall zu sein brauchen, wenn die Faserachse senkrecht zur Netzebene mit den Indizes (111), und diese parallel zur Unterlage ausgerichtet wäre. In diesem Falle hätte sich aber bei den Aufnahmen mit den um 20 Grad gegen den einfallenden Strahl geneigten Silberschichten eine azimutale Abhängigkeit der Ringschwärzung bemerkbar machen müssen. Diese war allerdings wegen der Benutzung länglicher Spalte sehr schlecht zu beobachten, da sich die Ringe mit zunehmendem Azimut besenartig verbreiterten. Bei hinreichender Orientierung hätte man eine solche aber auch an diesen Aufnahmen beobachten müssen. Jedoch konnte an allen Aufnahmen nichts derartiges festgestellt werden.

3. Die Dichte der untersuchten Schichten.

Die bei der Dickenmessung nach der Kiessigschen Methode erhaltenen Röntgeninterferenzen geben die Möglichkeit, außer der Dicke auch den Brechungsindex $\delta = 1-n$ der Schichten zu bestimmen. Eliminiert man in der auf Seite 5 angegebenen Bedingung für das Auftreten eines Extremums bei Kenntnis zweier Ordnungszahlen und der dazugehörenden Glanzwinkel nicht δ, sondern die Schichtdicke d, so erhält man für δ:

$$\delta = \frac{\varphi_1^2 m_2^2 - \varphi_2^2 m_1^2}{2(m_2^2 - m_1^2)} \cdot \lambda$$

Der Brechungsindex hängt aber durch die Dispersionsformel mit der Dichte zusammen, und man kann nun aus den Kiessigschen Interferenzen Rückschlüsse auf die Dichte des Silbers in den dünnen Schichten ziehen. Für das Gebiet anomaler Dispersion, welches bei diesen Messungen wegen der Nähe der Frequenz der benutzten Silber $K\alpha_1$-Strahlung an der K-Absorptionskante des Silbers vorliegt, lautet die von Prins (14) angegebene Dispersionsformel in der übersichtlichen, von Kiessig angegebenen Form:

$$\frac{\delta}{\lambda^2} = \frac{e^2 L}{2\pi m c^2} \cdot \frac{\varrho}{A} \Sigma z_i \left\{ 1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_i}\right)^2 \cdot \ln \left[1 - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda}\right)^2 \right] \right\}$$

Darin ist L = Loschmidtsche Zahl,
A = Atomgewicht,

ferner ist ϱ = Dichte,
z_i = Zahl der Elektronen mit der Grenzfrequenz ν_i (Oszillatorenstärke),
λ_i = die zu dieser Grenzfrequenz gehörende Wellenlänge,
λ = Wellenlänge, auf die sich der Brechungsindex δ bezieht.

e, m, und c haben die gewöhnliche Bedeutung.

Die Summe ist über alle Grenzfrequenzen des Atoms zu erstrecken. Ist $\lambda < \lambda_i$, dann werden in der letzten Klammer die Vorzeichen vertauscht. Nimmt man nach Kronig und Kramers (15) bezw. auch nach Prins (14) für die Oszillatorenstärke der beiden K-Elektronen nicht 2, sondern den Wert 1,3 an, so ergibt sich in dem vorliegenden Fall für die Σ der Wert 44,9 als „effektive" Ordnungszahl. Der zahlenmäßige Zusammenhang zwischen ϱ und δ ergibt sich dann nach Einsetzen der Konstanten und der Wellenlänge zu

$$\varrho = \delta \cdot 2{,}85 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3$$

In der Tabelle III sind die auf diese Art ermittelten Werte für die Dichte der dünnen Silberschichten eingetragen. Die Werte für δ sind dabei Mittelwerte aus den einzelnen Kombinationen der Extrema der Röntgeninterferenzen, die zur Auswertung zur Verfügung standen.

Tabelle III.

Schicht Nr.	$\delta \cdot 10^6$	ϱ	Schicht Nr.	$\delta \cdot 10^6$	ϱ
I	3,58	10,2	V a	3,71	10,6
II	3,70	10,5	V b	3,69	10,5
III	3,72	10,6	VI a	3,78	10,8
IV a	3,53	10,1	VI b	3,78	10,8
IV b	3,81	10,9	VII a	3,77	10,7
			VII b	3,77	10,7

Infolge der Mittelwertbildung für δ haben diejenigen Messungen den größten Anspruch auf Genauigkeit, bei denen die meisten Extrema auf den Aufnahmen der Auswertung zugänglich waren. Das war bei den Aufnahmen der Schichten Va und Vb der Fall, bei denen die Lage von sechs bezw. sieben Extrema mit Sicherheit gemessen werden konnte, während bei den übrigen Aufnahmen nur jeweils vier zur Verfügung standen. Der für die Schicht Vb angegebene Wert kann mit einem Fehler von 2 % behaftet sein.

Es ergibt sich also für die dünnen Silberschichten eine normale Dichte in Übereinstimmung mit den Gierokschen Messungen, jedoch mit dem Unterschied, daß die normale Dichte nicht den einzelnen Silberkristalliten, sondern der gesamten Schicht zukommt und denselben Wert darstellt, wie er auch durch die Dichtebestimmung durch Wägung der Schicht gefunden werden müßte. Denn der Brechungsindex δ wird nach der Interferenzmethode aus der Differenz der Lichtwege der beiden interferierenden Strahlen bestimmt. Es ist

$$\triangle s = n_2 \cdot s_2 - n_1 \cdot s_1$$

worin $n_2 \cdot s_2$ der Lichtweg im Silber, $n_1 \cdot s_1$ derjenige in Luft bedeutet. Nimmt man nun an, daß die Silberschicht nicht homogen wäre, und aus einzelnen Kristalliten mit Zwischenräumen bestünde, so wäre statt $n_2 \cdot s_2$ das Integral $\int n_2 \cdot ds_2$ zu setzen. Daraus geht eindeutig hervor, daß mit dieser Methode nicht die Dichte einzelner Kristallite, sondern ein Mittelwert über die ganze Schicht gemessen wird.

Für die dünnen Silberschichten ergibt sich aus den gemachten Untersuchungen abschließend das folgende Aussehen. Die Schichten bestehen aus Kristalliten normalen Kristallgitters, deren mittlere Größe von derselben Größenordnung wie die Schichtdicke ist, und wesentlich nur von dieser abhängt. Da ferner sowohl die Dichte der gesamten Schicht als auch diejenige der in ihr vorhandenen Teilchen als normal gemessen wird, muß die Annahme getroffen werden, daß die Teilchen in der Schicht dichtest gepackt liegen. Über die Oberfläche der Schichten kann nichts ausgesagt werden, da auch bei der Dickenmeßmethode über eine mögliche Oberflächenrauhigkeit gemittelt wird.

Ein Einfluß des Alters auf die Struktur der Schichten konnte nicht gemessen werden. Doch ist ein solcher zumindest in der ersten Zeit nach der Herstellung durchaus möglich, da zu der Untersuchung der Schichten infolge der langen Expositionszeiten immer mehrere Tage benötigt wurden, und deshalb auf diese erste Zeit keine Schlüsse gezogen werden konnten. Die in der Tabelle II angegebenen drei Meßreihen für die Schicht II lagen zeitlich etwa je einen Monat auseinander, und sie zeigen keinen meßbaren Unterschied, wenn man berücksichtigt, daß die Fehlergrenze der Einzelmessungen 10 % betrug.

F. Zusammenfassung.

Es wurden durch Kathodenzerstäubung zwei Serien von dünnen Silberschichten hergestellt. Die Zerstäubungsleistung betrug dabei 20 bezw. 40 Watt.

Die Dicke der Schichten wurde mit dem Kiessigschen Interferenzverfahren gemessen. Sie lag im Bereich zwischen 190 und 350 AE.

Die Struktur der Schichten wurde mit Hilfe der Pulvermethode von Debye und Scherrer untersucht. Es ergab sich eine Zusammensetzung der Schichten aus Kristalliten von der Kristallstruktur des normalen Silbers.

Die Kristallitgröße der in den dünnen Schichten vorhandenen Kristallite wurde aus der Verbreiterung des ersten Silberringes bei den Debye-Scherrer-Aufnahmen bestimmt. Es zeigte sich bei allen Schichten die gleiche Abhängigkeit der Teilchengröße von der Schichtdicke.

Die Röntgeninterferenzen bei der Dickenmessung der Schichten gestatten es, außer der Schichtdicke auch den Brechungsindex für die benutzte Ag-$K\alpha_1$-Strahlung zu bestimmen. Er ergibt sich zu $3{,}69 \cdot 10^{-6}$ mit einem Fehler von $\pm$ 0,04 in denselben Einheiten und stimmt mit dem von Gierok gemessenen Wert innerhalb der Fehlergrenze gut überein.

Die Kenntnis des Brechungsindex gestattet es dann ferner, mit Hilfe der Dispersionsformel die Dichte der dünnen Schichten zu bestimmen. Sie stimmt mit der Dichte des normalen Silbers gut überein, und dadurch ergibt sich für die die Schicht bildenden Kristallite die Notwendigkeit, daß sie dichtest gepackt liegen.

Eine Orientierung der Silberkristallite in den Schichten, sowie eine Änderung der Struktur der Schichten mit dem Alter konnte nicht festgestellt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Staatsinstitut der Hansischen Universität ausgeführt.

Herrn Professor Dr. P. P. Koch bin ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit und für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts zu herzlichem Dank verpflichtet.

Ebenso möchte ich besonders Herrn Dr. H. H. Meyer für seine wertvollen Ratschläge und seine Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danken.

Literaturverzeichnis.

(1) H. Gierok, Dissertation Hamburg 1936.

(2) G. Bredig u. R. Allolio, Röntgenuntersuchungen an katalyt. wirkenden Metallen, Z. f. Phys. Chem. 126, 41; 1927.

H. Kiessig, Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen, Ann. 10, 715, 1931.

Krüger u. Gehm, Änderung der Gitterkonstanten u. der Leitfähigkeit des Palladiums etc., Ann. 16, 174, 1933.

R. Riedmüller, Röntgenographische Untersuchungen an dünnen Ni.-Schichten, Ann. 20, 377, 1934.

W. Büssem und Fr. Gross, Über die Struktur und den Gasgehalt von Ni.-Schichten etc., Z. f. Phys. 87, 778, 1934.

(3) Ingersoll u. De Vinney, Non-magnetic Films of Nickel., Phys. Rev. 26, 86, 1925.

Hanawalt u. Ingersoll, Non-magnetic Films of Iron, Nickel and Cobalt, Nature 119, 234, 1927.

(4) H. Murmann, Untersuchungen über die Durchlässigkeit dünner Metallschichten etc., Z. f. Phys. 54, 741, 1929.

R. Suhrmann u. G. Barth, Lichtreflexion an Silberspiegeln beim Übergang etc., Phys. Zeitschr. 35, 971, 1934.
und (5)

(5) H. Zahn u. J. Kramer, Untersuchungen an amorphen Metallschichten, Phys. Zeitschr. 86, 413, 1933.

H. Zahn u. J. Kramer, Über nichtleitende Metallmodifikationen, Ann. 19, 37, 1934.

(6) J. Kramer, Der amorphe Zustand der Metalle, Z. f. Phys. 106, 675, 1937.

J. Kramer, Über die Struktur dünner Metallschichten, Z. f. Phys. 106, 692, 1937.

(7) Dreisch u. Rütten, Ultrarote Absorption u. Struktur sehr dünner kath. Metallschichten. Z. f. Phys. 60, 69, 29.

F. Goos, Durchlässigkeit u. Reflexionsvermögen dünner Silberschichten etc., Z. f. Phys. 100, 95, 1936.
sowie auch (4)

(8) L. Brück, Die Struktur dünner auf Steinsalz aufgedampfter Metallschichten, Ann. 26, 233, 1936.

(9) H. Kiessig, Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten, Ann. 10, 769, 1931.

(10) F. Goos u. P. P. Koch, Z. f. Phys. 44, 855, 1927.

(11) P. Debye u. P. Scherrer, Göttinger Nachr. 1916, 4, 12, 1915.

(12) W. L. Bragg, James and Bosanquet, The Intensity of Reflexion by Rock Salt, Phil. Mag. 41, 309, 1921.

(13) M. v. Laue, Z. f. Krist. 64, 115, 1926.

(14) I. A. Prins, Z. f. Phys. 47, 479, 1928.

(15) Kronig u. Kramers, Z. f. Phys. 48, 174, 1928.

Lebenslauf.

Am 15. Juni 1913 wurde ich, Adolf Wilhelm Henry Haberstroh, zu Büsum in Holstein geboren. Von Ostern 1919 bis 1922 besuchte ich die Volksschule in Altona-Ottensen, von da ab die städtische Oberrealschule daselbst, an der ich Ostern 1931 die Reifeprüfung ablegte. Darauf widmete ich mich dem Studium, zunächst bis zum Ende des Wintersemesters 1932/33 in Jena, darauf an der Hansischen Universität in Hamburg. Meine Interessen erstreckten sich hauptsächlich auf Experimentalphysik, theoretische Physik, Mathematik, Chemie und Philosophie. Zu Beginn des Wintersemesters 1934/35 begann ich unter der Anleitung der Herren Prof. Dr. P. P. Koch und Dr. H. H. Meyer mit der Durchführung der vorliegenden Arbeit. Die dazu nötigen Untersuchungen wurden mit dem Ende des Sommersemesters 1937 abgeschlossen.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen bei den Herren Dozenten:

in der Physik: Goos, Hanle, Joos, Koch, Lenz, Meyer, Minkowski, Wien;

in der Mathematik: Artin, Blaschke, Haussner, Riebesell;

in der Chemie: Remy, Sieverts, Schneider;

in der Philosophie: Linke, Meyer, Noack.

Allen meinen Lehrern schulde ich für die Förderung meines Studiums herzlichen Dank.